

УДК 543.423:577,17:502,7:389,620

## АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ag, B, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ СОСТАВА ПОЧВ И ДОННЫХ ГРУНТОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ СООТВЕТСТВИЯ ИХ КАЧЕСТВА КРИТЕРИЮ “СООТВЕТСТВИЯ ЦЕЛИ” (FITNESS-FOR-PURPOSE)

А.И.Кузнецова, О.В.Зарубина  
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН  
664033, Иркутск, Фаворского, 1а  
kuznets@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 21июля 2003 г., после исправления - 29 ноября 2004 г.

В стандартных образцах состава почв и донных грунтов СП-1,2,3; СЧТ-1,2,3; ССК-1,2,3; СГХМ-1,2,3; СГХ-1,3,5 содержания Ag, B, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn во многих случаях установлены ориентировочно. Это связано как со сложностью определения Ag, B, Ge, Mo, Pb, Sn, которые относятся к числу “трудных” [5], так и с особенностями анализа объектов, содержащих органический углерод. В работе в условиях правильной пробоподготовки атомно-эмиссионным методом определено содержание Ag, B, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn в перечисленных стандартных образцах. Выполнение критерия “соответствия цели” (fitness for purpose) для этих стандартных образцов обеспечено использованием для контроля градуировки серии стандартных образцов почв SSS-1-8 (Китай), аттестованных с минимальными погрешностями и рекомендованных в Международном проекте Глобального геохимического картирования.

**Кузнецова Альбина Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИГХ СО РАН.**

**Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб и контроль качества результатов.**

**Автор более 160 печатных работ, в их числе 3 монографии.**

**Зарубина Ольга Васильевна - сотрудник Института геохимии СО РАН.**

**Область научных интересов: почвоведение, аналитическая химия объектов окружающей среды.**

**Автор 13 публикаций.**

### Введение

Для характеристики качества стандартных образцов состава в аналитической литературе в последнее десятилетие обсуждается сравнительно новый критерий – критерий “соответствие цели” (fitness-for-purpose). Подробно содержание критерия, а также различие между сертифицированными стандартными материалами (CRM) и стандартными материалами сравнения (RM) рассматривается в [1-4].

Понятие “соответствие цели” определяет, насколько малой должна быть погрешность результатов измерения для принятия пользователем правильного решения в конкретной задаче. Например, в Программе глобального геохимического картирования в качестве критерия “соответствия цели” указана величина допустимой погрешности при определении элементов в обозначенных сериях стандартных образцов, позволяющая получать согласованные результаты измерений в разных лабораториях, участвующих в Программе [5].

Применительно к стандартным образцам состава понятие “соответствие цели” определяет это

соответствие при использовании стандартных образцов для контроля градуировки и контроля качества измерений, включая доказательство "прослеживаемости измерений" [3]. В соответствии с этим критерием стандартные образцы, удовлетворяющие критерию "соответствие цели", при использовании их для контроля градуировки обеспечивают согласованность результатов разных лабораторий. Для этого необходимо, чтобы погрешность  $S_{\text{гтт}}$  в оценке содержания в стандартном образце была достаточно малой и не передавалась в измерения, в которых стандартные образцы используются. Был предложен критерий, согласно которому величина  $S_{\text{гтт}}$  не должна превышать  $1/3 - 1/10$  погрешности рутинных аналитических измерений  $S_r$  [1]

$$S_{\text{гопр.}} / S_{\text{гтт}} \leq 3-10; S_{\text{гтт}} = 100 S_{\text{атт}} / C_{\text{атт}} \quad (1)$$

При этом погрешность  $S_{\text{гтт}}$  должна соответствовать 95 %-му доверительному интервалу, а не стандартному отклонению данных, использованных для расчета, как это обычно делается при аттестации геологических стандартных образцов.

Если погрешность  $S_{\text{гтт}}$  в оценке содержания мала по сравнению с лабораторной воспроизводимостью, то ею можно пренебречь при оценке величины расхождения результатов анализа с аттестованными значениями в стандартном образце. Тогда, по мнению авторов [4], "прослеживаемость" (traceability) измерений, т.е. согласованность результатов индивидуальных лабораторий с национальными и международными системами измерений, может быть достигнута при выполнении двух условий. Во-первых, следует показать согласие между результатами анализа и сертифицированными содержаниями, анализируя сертифицированные стандартные образцы. Во-вторых, необходимо использовать абсолютный метод или аттестованную методику анализа с опытом участия в международных программах тестирования.

### Постановка задачи

В отличие от стандартных образцов состава горных пород, число которых в настоящее время доходит до 400, число стандартных образцов состава почв и донных грунтов сравнительно невелико. Доступные нам стандартные образцы состава почв и донных грунтов, используемые для контроля градуирования при атомно-эмиссионном анализе, включают серии отечественных образцов СП-1,2,3, СЧТ-1,2,3, ССК-1,2,3, СГХМ-1,2,3,4, СГХ-1,3,5 и трех почв Геологической службы США – GXR-2,5,6. Отечественные стандартные образцы не всегда аттестованы по содержанию микроэлементов, особенно это относится к содержа-

нию Ag, В, Ge, Mo, Pb, Sn, - элементов, которые представляют интерес при изучении состава почв, но которые относятся к числу "трудноопределяемых" [6]. Погрешность аттестации содержания микроэлементов в большинстве случаев составляет 15 - 30% и сопоставима с погрешностью атомно-эмиссионного анализа. Все стандартные образцы GXR-2,5,6, также аттестованы с погрешностью до 30-40% [7].

Таким образом, при использовании перечисленных стандартных образцов контроль градуировки и выполнение критерия "соответствие цели" составляет особую проблему. Проблема осложняется также и тем обстоятельством, что стандартные образцы состава почв и донных грунтов содержат органический углерод (в названных сериях от 0,2 до 6,4 %). Между тем известно, что микроэлементы в почвах и донных осадках в значительной мере связаны с органическим веществом [8, 9, 10]. Поэтому при использовании любых методов для анализа проб, содержащих органический углерод, важным условием получения достоверных данных является правильная пробоподготовка, обеспечивающая разрушение органической составляющей. Это операция также может усложнять получение достоверных оценок содержания микроэлементов в стандартных образцах.

Ранее нами было показано, что в случае атомно-эмиссионного анализа прокаливание проб в течение 2-х часов при 500° улучшает воспроизводимость результатов, что связано с возможными неконтролируемыми потерями элементов, присутствующих в органической фазе, в процессе испарения в дуговом электроде для непрокаленных проб [11]. Кроме улучшения воспроизводимости, прокаливание сопровождается значимым увеличением измеренной концентрации для В, Cu, Ag, Mo, Ba, Cr, Ni, V в почвах и гумусе с содержанием  $C_{\text{орг}}$ , начиная с 2 - 3 %. Наибольшее относительное возрастание концентрации установлено для Ag, Mo, Cr, Cu, V, Ba. Для других элементов изменение найденного содержания проявляется в меньшей степени, но зависит от конкретного состава почвы и гумуса. Необходимость прокаливания для получения правильных результатов была подтверждена в условиях межлабораторного эксперимента с привлечением трех методов анализа - АЭ, АА и ИСП-МС [12]. Было установлено, что в методах, основанных на переводе объектов в раствор, при анализе проб с органической составляющей стандартное разложение смесью кислот не обеспечивает полноту извлечения элементов. Требуется использовать дополнительные операции, при этом предварительное прокаливание также улучшает перевод

элементов в раствор. При выполнении этих условий возможно получение нерасходящихся данных трех методов, что подтверждает правильность результатов прямого АЭ-метода и возможность определения полного содержания большой группы элементов (Ag, В, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn, Co, V, Ni, Cr) по методикам АЭ-анализа [13, 14], аттестованным в качестве Стандартов предприятия. Методики в течение нескольких лет успешно участвуют в Международной программе тестирования геоаналитических лабораторий GeoPTO.

### Экспериментальная часть

Задача данной работы состояла в определении содержания Ag, В, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn в доступных стандартных образцах почв и донных грунтов с использованием для контроля градуировки стандартных образцов, удовлетворяющих критерию "соответствия цели" (1). Мы предполагаем, что при достаточном числе измерений это позволит получить приемлемо низкую погрешность в оценке содержания ( $\Delta C = tS / (C\sqrt{n})$ ) для названных выше стандартных образцов, чтобы в дальнейшем использовать их для контроля градуировки. Мы полагаем, что в этом случае стандартные образцы для перечисленных элементов будут обеспечивать правильность градуировки и "соответствовать цели".

Для решения этой задачи при определении Ag, В, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn использовали серию стандартных образцов состава почв GSS (Институт геофизических и геохимических поисков, Китай), аттестованную на содержание всех перечисленных элементов. Хотя образцы этой серии не соответствуют уровню сертифицированных по требованиям [1], серия, по нашему мнению, является наиболее качественно аттестованной среди существующих стандартных образцов состава почв. Относительная погрешность аттестации ( $\Delta C = 2S / (C\sqrt{n})$ ) для перечисленных элементов не превышает, за редким исключением, 10 %. Критерий "соответствия цели" (1) в ней выполняется также за редким исключением для всех определяемых элементов. В табл. 1 в качестве примера из числа определяемых элементов показаны результаты атомно-эмиссионного анализа и оценки критерия (1) для Zn, Ag, Sn и Mo. Эти элементы выбраны потому, что они различаются значениями погрешности аттестации - она более низкая для Zn (1,6 - 2,8 %) и выше для Ag (5 - 10 %), что можно объяснить хорошими условиями аттестации при определении Zn атомно-абсорбционным методом и более высоким уровнем содержания Zn в образцах серии.

Более высокие значения погрешности аттестации Ag, Sn и Mo обусловлены не только более низ-

ким содержанием элементов в пробах, но и сложностью их определения. Как было сказано, эти элементы относятся к числу трудноопределяемых. Вероятно этим объясняется, что значение критерия (1) для олова в стандартных образцах SSS-5, 6, 7 близко к критическому, равному 3.

Таблица 1

Оценка критерия "соответствия цели"  $S_{\text{групп}} / S_{\text{групп}} \leq 3-10$  для стандартных образцов почв серии SSS (Китай).

"Определено" - результаты атомно-эмиссионного анализа, мг/кг

	Аттестованно $C \pm 2S / \sqrt{n}$ [15]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ , $n = 4$	$S_{\text{групп}} / S_{\text{групп}}$
Ag			
SSS-1	$0,35 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,20$	6,7
SSS-2	$0,054 \pm 0,004$	$0,080 \pm 0,031$	7,7
SSS-3	$0,091 \pm 0,004$	$0,10 \pm 0,05$	12,5
SSS-4	$0,070 \pm 0,006$	$0,11 \pm 0,05$	8,3
SSS-5	$4,4 \pm 0,3$	$5,4 \pm 1,9$	6,3
SSS-6	$0,20 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,11$	11
SSS-7	$0,057 \pm 0,006$	$0,09 \pm 0,04$	6,7
SSS-8	$0,060 \pm 0,006$	$0,07 \pm 0,03$	5,0
Mo			
SSS-1	$1,4 \pm 0,06$	$2,3 \pm 0,5$	8,3
SSS-2	$0,98 \pm 0,06$	$1,8 \pm 0,5$	8,3
SSS-3	$0,30 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,14$	3,5
SSS-4	$2,6 \pm 0,1$	$4,4 \pm 1,4$	14
SSS-5	$4,6 \pm 0,2$	$5,7 \pm 1,9$	9,5
SSS-6	$18 \pm 0,8$	$17,0 \pm 3,0$	3,7
SSS-7	$2,9 \pm 0,14$	$4,3 \pm 1,2$	8,6
SSS-8	$1,16 \pm 0,05$	$2,2 \pm 0,5$	10
Sn			
SSS-1	$6,1 \pm 0,4$	$10,0 \pm 3,4$	8,5
SSS-2	$3,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 1,2$	6,0
SSS-3	$3,5 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,8$	4,0
SSS-4	$5,7 \pm 0,5$	$8,6 \pm 2,1$	4,1
SSS-5	$17,7 \pm 1,5$	$20 \pm 5$	3,3
SSS-6	$72 \pm 4$	$58 \pm 10$	2,5
SSS-7	$3,0 \pm 0,7$	$6,2 \pm 2,2$	3,1
SSS-8	$2,8 \pm 0,3$	$3,7 \pm 1,1$	3,7
Zn			
SSS-1	$680 \pm 11$	$675 \pm 98$	8,9
SSS-2	$42,3 \pm 1,2$	$65 \pm 12$	10
SSS-3	$34,1 \pm 1,1$	$46 \pm 10$	9,0
SSS-4	$210 \pm 5$	$230 \pm 39$	7,8
SSS-5	$494 \pm 11$	$520 \pm 100$	9,0
SSS-6	$96,6 \pm 2,4$	$92 \pm 16$	8,0
SSS-7	$142 \pm 5$	$200 \pm 8$	1,6
SSS-8	$68 \pm 1,6$	$66 \pm 13$	8,1

Важным достоинством данной серии является также широкий интервал содержаний элементов (мг/кг), обеспечивающий возможность контроля градуировки в достаточном диапазоне Ag (0,054 - 4,4), В (10 - 97), Cu (11 - 390), Ge (1,2 - 3,2), Mo (0,30 - 18), Pb (13,6 - 552), Sn (2,8 - 72), Zn (34 - 680).

Результаты атомно-эмиссионного анализа, выполненного в условиях нашей методики, удовлетворяют критерию правильности, принятого в Программе глобального геохимического картирования [5]. Задача программы состоит в получении по возможности всеобъемлющих данных о фоновых вариациях металлов в природных системах (почвах, донных отложениях, гумусе, поверхностных водах, горных породах). Для их выявления применяемые аналитические методы должны удовлетворять определенным требованиям. Важнейшей составляющей этих требований является использование стандартных образцов серий CCRMP (Канада) и IGGE-GSS-1-8, почвы и GSD-1-12, донные грунты (Китай) для контроля и оценки правильности. Предложенный в Программе критерий обозначает допустимую межлабораторную погрешность, позволяющую решать задачу исследования при использовании аналитических данных обозначенного качества. В соответствии с критерием допустимое расхождение между логарифмами аттестованного и установлен-

ного содержаний должно удовлетворять условию.

$$\begin{aligned} \Delta \lg C &\leq \pm 0,3, \text{ если } C \leq 3 \text{ п.о.} \\ \Delta \lg C &\leq \pm 0,2, \text{ если } C > 3 \text{ п.о.} \\ \Delta \lg C &\leq \pm 0,1, \text{ если } C > 5 \%, \end{aligned} \quad (2)$$

где п.о. - предел обнаружения применяемого метода анализа.

Соответственно допустимое относительное отклонение найденного содержания от аттестованного  $S_{\text{доп}} = |C_{\text{атт}} - C_{\text{опр.}}| / C_{\text{атт}}$  не должно превышать 1, 0,60 и 0,26 (100, 60 и 26 %).

Полученные нами результаты атомно-эмиссионного анализа почв серии SSS для всех определяемых элементов удовлетворяют критерию правильности (2) (величина  $\Delta \lg C \leq \pm 0,3$ ). Для примера в табл. 2 сравниваются результаты определения Cu, Ge, В атомно-эмиссионным методом с аттестованными значениями в серии почв SSS. Здесь же указаны оценки критерия правильности анализа почв и донных отложений, принятого в Программе глобального геохимического картирования. Таким образом, результаты анализа стандартных образцов серии SSS и оценка правильности результатов по критерию (2) позволяют считать, что данные о содержании Ag, В, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn в стандартных образцах являются правильными и удовлетворяют критерию "соответствия цели", принятому при геохимическом картировании.

Таблица 2

Расчет критерия правильности определения Cu, Ge, В ( $\Delta \lg C \leq \pm 0,3$ ) атомно-эмиссионным методом в стандартных образцах почв SSS-1-8

Cu				Ge				В			
Образец	Сатт.	Сопр.	$\Delta \lg C$	Образец	Сатт.	Сопр.	$\Delta \lg C$	Образец	Сатт.	Сопр.	$\Delta \lg C$
GSS-1	21	26	0,093	GSS-1	1,34	1,6	-0,077	GSS-1	50	65	0,114
2	16,3	21	0,110	2	1,2	1,3	-0,035	2	36	45	0,097
3	11,4	15	0,119	3	1,17	0,95	0,090	3	23	25	0,036
4	40,5	47	0,065	4	1,91	2,0	-0,020	4	97	125	0,110
5	144	150	0,018	5	2,6	2,9	-0,047	5	53	64	0,082
6	390	270	0,160	6	3,2	3,2	0,000	6	57	47	0,084
7	97	110	0,055	7	1,6	1,8	-0,051	7	10,5	10	0,021
8	24,3	34	0,146	8	1,27	1,6	0,100	8	54	82	0,181

В условиях контроля градуировки по стандартным образцам GSS анализировали другие стандартные образцы почв и оценивали для них величину погрешности анализа ( $\Delta C = tS / (C\sqrt{n})$ ). В табл. 3 приводим эти данные с указанием погрешности для стандартных образцов почв и донных отложений СП-1,2,3, СЧТ-1,2,3, ССК- 1,2,3, СГХМ-1,2,3,4, СГХ-1,3,5, GXR-2,5,6 (Геологическая служба США). По этим данным приняты содержания в стандартных образцах, не имеющих характеристик содержания определяемых элементов.

### Выводы

Погрешность воспроизводимости при определении содержания В, Cu, Mo, Pb, Sn, Zn установленная в стандартных образцах по результатам 4-х определений (табл. 3), составляет в большинстве случаев 10 - 20 %. Это ниже допустимой ( $S_{\text{доп}} \approx 30 \%$ ) погрешности воспроизводимости результатов количественного микроэлементного атомно-эмиссионного анализа. Поэтому, учитывая правильность результатов, достигаемую при использовании стандартных образцов серии GSS для

контроля градуировки, мы полагаем, что доступные отечественные стандартные образцы, перечисленные в таблице 3, могут быть использованы с той же целью при атомно-эмиссионном анализе

и обеспечивают выполнение критерия "соответствия цели". В сочетании со стандартными образцами почв GXR-2,5,6 эта коллекция обеспечивает также достаточный диапазон содержаний элементов.

Таблица 3

Результаты анализа стандартных образцов, мг/кг

Стандартный образец	Ag		B	
	Аттестованно* или установлено ориентировочно [16, 17]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ . $n = 4$	Аттестованно* или установлено ориентировочно [16, 17]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ . $n = 4$
СП-1	0,1*	0,07 $\pm$ 0,04	50	*48,0 $\pm$ 5,8
СП-2	0,8*	0,05 $\pm$ 0,04	40*	38,0 $\pm$ 3,8
СП-3	0,12*	0,16 $\pm$ 0,07	70*	55 $\pm$ 4
СЧТ-1	0,09	0,07 $\pm$ 0,04	-	27 $\pm$ 5
СЧТ-2	0,09	0,11 $\pm$ 0,02	-	28 $\pm$ 5
СЧТ-3	0,09	0,11 $\pm$ 0,02	-	46 $\pm$ 10
ССК-1	0,099	0,08 $\pm$ 0,06	-	25 $\pm$ 3
ССК-2	0,099	0,07 $\pm$ 0,04	-	73 $\pm$ 7
ССК-3	0,099	0,10 $\pm$ 0,05	-	57 $\pm$ 8
СГХМ-1	0,06*	0,08 $\pm$ 0,04	90	75 $\pm$ 5
СГХМ-2	0,1*	0,15 $\pm$ 0,05	80	71 $\pm$ 13
СГХМ-3	2,3*	1,98 $\pm$ 0,33	14	4,8 $\pm$ 0,3
СГХ-1	0,05	0,12 $\pm$ 0,04	70 + 20*	72 $\pm$ 8
СГХ-3	0,5	0,16 $\pm$ 0,02	70 + 10*	90 $\pm$ 10
СГХ-5	0,5	0,43 $\pm$ 0,15	60 + 10*	81 $\pm$ 15
GXR-2	19 + 3*	1,9 $\pm$ 2	42 + 2	48 $\pm$ 8
GXR-5	0,9 + 0,6*	0,9 $\pm$ 0,1	22 + 2	28 $\pm$ 4
GXR-6	1,3 + 0,6*	0,52 $\pm$ 0,10	9,8+0,9	12,1 $\pm$ + 2,0
Стандартный образец	Cu		Ge	
	Аттестованно* или установлено ориентировочно [16, 17]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ . $n = 4$	Аттестованно* или установлено ориентировочно [16, 17]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ . $n = 4$
СП-1	23*	24 $\pm$ 5	1	1,10 $\pm$ 0,29
СП-2	18*	23 $\pm$ 3	1	0,90 $\pm$ 0,32
СП-3	30*	37 $\pm$ 8	1,6*	1,38 $\pm$ 0,27
СЧТ-1	25*	21 $\pm$ 4	-	1,10 $\pm$ 0,37
СЧТ-2	110*	100 $\pm$ 22	-	0,95 $\pm$ 0,30
СЧТ-3	270*	255 $\pm$ 21	-	1,0 $\pm$ 0,3
ССК-1	34*	27 $\pm$ 8	-	0,95 $\pm$ 0,2
ССК-2	120*	85 $\pm$ 11	-	0,85 $\pm$ 0,09
ССК-3	290*	250 $\pm$ 30	-	1,1 $\pm$ 0,33
СГХМ-1	48 $\pm$ 5*	47 $\pm$ 3	-	1,4 $\pm$ 0,3
СГХМ-2	52 $\pm$ 4*	58 $\pm$ 8	-	1,0 $\pm$ 0,2
СГХМ-3	260 $\pm$ 20*	215 $\pm$ 38	-	1,3 $\pm$ 0,2
СГХ-1	37 $\pm$ 4*	35 $\pm$ 10	1,2	1,7 $\pm$ 0,33
СГХ-3	48 $\pm$ 3*	46 $\pm$ 11	1,6*	1,4 $\pm$ 0,3
СГХ-5	190 $\pm$ 10*	178 $\pm$ 27	1,4*	1,4 $\pm$ 0,2
GXR-2	76 $\pm$ 9	68 $\pm$ 9	-	1,6 $\pm$ 0,8
GXR-5	354 $\pm$ 34	343 $\pm$ 33	-	1,7 $\pm$ 0,2
GXR-6	66 $\pm$ 8	56 $\pm$ 10	-	1,6 $\pm$ 0,4

Стандартный образец	Mo		Pb	
	Аттестованно* или установлено ориентировочно [16, 17]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ . n = 4	Аттестованно* или установлено ориентировочно [16, 17]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ . n = 4
СП-1	1*	0,60 ± 0,13	16*	16,5 ± 3,0
СП-2	0,8*	0,68 ± 0,17	15*	14,0 ± 2,2
СП-3	1*	0,70 ± 0,13	17*	18,8 ± 2,0
СЧТ-1	1,2 ± 0,1*	0,73 ± 0,13	18 ± 1*	18 ± 4,0
СЧТ-2	6 ± 2*	3,3 ± 1,0	90 ± 10*	100 ± 10
СЧТ-3	11 ± 1*	10,9 ± 3,3	260 ± 20*	303 ± 33
ССК-1	1,4 ± 0,3*	0,88 ± 0,08	17 ± 2*	16,0 ± 2,9
ССК-2	6 ± 0,2*	4,9 ± 1,0	100 ± 10*	101 ± 10
ССК-3	13 ± 0,2*	10,9 ± 0,9	280 ± 10*	275 ± 59
СГХМ-1	1,5	0,84 ± 0,12	16 ± 3*	17,5 ± 3,3
СГХМ-2	3	0,93 ± 0,08	16 ± 3*	15,0 ± 3,9
СГХМ-3	29 ± 3*	12,5 ± 1,9	-	130 ± 22
СГХ-1	2,4 ± 4*	1,8 ± 0,2	20 ± 3*	21 ± 2,7
СГХ-3	2,5 ± 0,3*	1,6 ± 0,6	23 ± 3*	130 ± 22
СГХ-5	10 ± 2*	5,4 ± 1,8	58 ± 5*	
GXR-2	2,1 ± 1	1,6 ± 0,4	690 ± 60	635 ± 60
GXR-5	31	30 ± 3	18 ± 7	18 ± 4
GXR-6	2,4 ± 0,8	2,9 ± 0,6	101 ± 15	105 ± 10
Стандартный образец	Sn		Zn	
	Аттестованно* или установлено ориентировочно [16, 17]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ . n = 4	Аттестованно* или установлено ориентировочно [16, 17]	Определено $C \pm tS / \sqrt{n}$ . n = 4
СП-1	3,5*	3,2 ± 0,2	54*	58 ± 5
СП-2	2,6*	2,0 ± 0,4	42*	42 ± 7
СП-3	3,4*	2,7 ± 0,6	73*	83 ± 6
СЧТ-1	3 + 1*	3,0 ± 0,9	56 + 5*	80 ± 12
СЧТ-2	20 + 3*	20 ± 4	180 + 20*	203 ± 20
СЧТ-3	60 + 10*	44 ± 7	460 + 30*	385 ± 64
ССК-1	4 + 1*	2,4 ± 0,3	70 + 2*	53 ± 8
ССК-2	20 + 5*	19 ± 2	170 + 10*	188 ± 40
ССК-3	60 + 20*	45 ± 9	390 + 20*	335 ± 76
СГХМ-1	3,7 + 0,5*	5,6 ± 0,5	50 + 10*	61 ± 6
СГХМ-2	4,4 + 0,4*	4,9 ± 0,7	90 + 10*	91 ± 12
СГХМ-3	4 + 1*	4,9 ± 0,9	140 + 10*	125 ± 20
СГХ-1	5 + 1*	2,8 ± 0,5	50 + 10	50 ± 7
СГХ-3	3,9+0,5*	3,2 ± 0,4	120 + 10*	133 ± 15
СГХ-5	5 + 1*	5,3 ± 0,3	90 + 10*	75 ± 14
GXR-2	1,7 + 0,5	2,2 + 0,7	530 + 100*	537 + 43
GXR-5	2,0 + 0,7	2,0 + 0,4	49 + 9*	55 + 8
GXR-6	1,7 + 0,7	2,3 + 0,5	118 + 17*	138 + 37

Исключение из числа определяемых элементов составляет серебро. Погрешность воспроизводимости результатов при анализе почв для содержания, ниже 0,1 мг/кг; здесь обычно превышает 50%. При-

чем, погрешность аттестации содержания в стандартных образцах того же порядка. Мы связываем это с неоднородностью распределения серебра и с недостаточным размером аналитической пробы

[13]. Задача более точной оценки содержания может быть решена увеличением числа измерений и увеличением аналитической пробы.

Отметим в заключении, что в большинстве случаев, если сравнение было возможно, установ-

ленные и аттестованные значения в образцах совпадали в пределах погрешности определения. Но наши результаты для Mo и Sn были во многих стандартных образцах ниже аттестованных или рекомендованных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kane Jean S. An interpretation of ISO Guidelines for the certification of geological reference materials / Jean S.Kane, Philip J.Potts // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 1999. V.23, №2. P.209-221.
2. Kane Jean S The use of reference materials: A tutorial. // *Geostandards Newsletter : The Journal of Geostandards and Geoanalysis*.2001. V.25, №1. P.7-22.
3. Kane Jean S. Fitness-for-Purpose of reference material reference values in relation to traceability of measurement, as illustrated by USGS BCR-1, NIST SRM610 and IAEA NBS28 // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. *Geostandards Newsletter*. 2002. V.26, №1. P.7-29.
4. Jean S. Traceability in geochemical analysis / Jean S. Kane and Philip J Potts // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 2002. V.26, №2. P.171-180.
5. Darnley A.E. et al. A global geochemical data base for environmental and resource management. Final report of IGCP Project, 259. Ottawa: Unesco Publishing, 1995. 12114.
6. Potts Philip J. A perspective on the evolution of geo-analytical techniques for silicate rocks // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 1998. V.22, P.57-68.
7. Gladney E. 1988 compilation of elemental concentration data for USGS geochemical exploration reference material // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. *Geostandards Newsletter*. 1990. V.14, №1. P.21-118.
8. Варшалл Г.М., Кошечеева И.Я., Велиханова Е.Г. и др. Тез.докл. "Экоаналитика-98" Краснодар. 1999. С.210.
9. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А.Кабата-Пендиас / М: Мир, 1989. 439 с.
10. Степанова М.Д. Микроэлементы в органическом веществе почв (черноземов и дерново-подзолистых). Новосибирск. Наука, 1976. 103 с.
11. Кузнецова А.И. Исследование условий подготовки почв при атомно-эмиссионном анализе / А.И. Кузнецова, О.В.Зарубина, Н.Л.Чумакова // *Заводская лаборатория*. 2002. Т.68, №3. С.3-6.
12. Зарубина О.В. Контроль правильности определения микроэлементов в почвах и донных грунтах с использованием разных методов анализа / О.В.Зарубина, А.И.Кузнецова, О.А.Склярова, Н.Л.Чумакова, Т.М.Воронова / *Аналитика и контроль*. 2002. Т.6, №5. С.579-583.
13. Kuznetsova Albina I. Determination of "Difficult" Elements Ag, B, Ge, Mo, Sn, Tl and W in Geochemical Reference Samples and Silicate Rocks of the GeoPT Proficiency Testing Series by DC Arc Atomic Emission Spectrometry / Albina I. Kuznetsova, Nina L. Chumakova // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 2002. V.26, №3. P.307-312.
14. Кузнецова А.И. Критерии оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб / А.И.Кузнецова, В.А.Русакова, О.В.Зарубина / *Журнал аналитической химии*. 1999. Т.54, № 10. С1014 - 1018.
15. Certificate of Geochemical standard reference materials. Institute of geophysical and geochemical exploration. Langang, Hebei 102849, P.R. of China. 1986. P.25
16. Govindaraju K. 1994 Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards / *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. *Geostandards Newsletter*. 1994. V.17, P.158
17. Каталог стандартных образцов состава природных сред. Российская Академия наук, Сибирское отделение, Институт геохимии. 2001. С.50

\* \* \* \* \*

#### ATOMIC EMISSION DETERMINATION OF Ag, B, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn IN REFERENCE SAMPLES OF SOIL AND BOTTOM SEDIMENTS TO ESTIMATE THE CORRELATION BETWEEN THEIR QUALITY AND FITNESS-FOR PURPOSE CRITERION

A.I. Kuznetsova, O.V. Zarubina

*In many cases the concentrations of Ag, B, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn were determined provisionally in reference samples of soil and bottom sediments (SP-1,2,3; SChT-1,2,3; SSK-1,2,3; SGKhM-1,2,3 ; SGKh-1,3,5. It is due to both a complicated determination of Ag, B, Ge, Mo, Pb and Sn, which are considered to be "difficult elements" [5] and analysis of substances containing organic carbon. Ag, B, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Zn concentrations are determined by atomic emission method in the above reference samples properly treated for analysis. The fitness-for-purpose criterion for these reference samples was ensured by a series of soil reference samples SSS-1-8 (China) used for calibrating check. SSS-1-8 reference samples have been certified with minimum errors and recommended for the International project of Global Geochemical mapping.*